

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Katedra analytické chemie**

---

KAPACITNÍ DETEKTOR PRO STANOVENÍ OBSAHU  
ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL V VODĚ – Vliv  
ANORGANICKÝCH ELEKTROLYTŮ

A Capacitive Detector for Determination of Organic  
Solvents in Water Solutions – the Effect of Inorganic  
Electrolytes

Diplomová práce  
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2010

Michaela Fišarová

## Abstrakt

V této práci byl studován vliv řítmnosti anorganických elektrolytů na stanovení permitivity a obsahu vodných roztoků 1,4-dioxanu. Použitou metodou byla dielektrimetrie studovaných anorganických elektrolytů byly NaCl, KCl, CsCl a LiCl v různých koncentracích. Byl prokázán interferující vliv těchto solí již od koncentrace  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ . Interferujícím faktorem není druh kationu, ale pouze vodivost testovaných roztoků. Měření bylo prováděno s planární a tubulární detekční celou elektrodami izolovanými od roztoku. Celaby byly připojeny ke vstupnímu derivivnímu zesilovači (analytický signál byl na přístroji nebo multivibrátoru (analytický signál byla frekvence)). Byl zjištěn velmi dobrý shoda experimentálních závislostí s modelovými výpočty odezvy detektoru s derivivním zesilovačem.

**Klíčová slova:** bezkontaktní impedanční detektor, planární celda, tubulární celda, permitivita, 1,4-dioxan, KCl, NaCl, CsCl, LiCl

## Abstract

The effect of inorganic electrolytes on the determination of relative permittivity and concentration of water solutions of 1,4-dioxane was studied in this work. The method used was dielectric metrology, and NaCl, KCl, CsCl and LiCl at various concentrations were tested electrolytes. The interfering effect of these electrolytes was found for concentrations above  $0.05 \text{ mmol l}^{-1}$ . It was also found that the interfering factor is purely the solution conductivity independent on the ion kind. The measurements were carried out with both the planar and the tubular detection cell having the electrodes insulated from the solution. The cell was connected to the differentiator (the voltage is the analytical signal) or multivibrator (the frequency is the analytical signal). A good agreement between experimental results and the model calculation for the detector with differentiator was also obtained.

**Keywords:** contactless impedance detector, planar cell, tubular cell, permittivity, 1,4-dioxan, KCl, NaCl, CsCl, LiCl

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze popísemným souhlasem této univerzity.

V Praze dne 20. dubna 2010.

Tímto bych chtěl poděkovat mému školiteli Prof. RNDr. Františku Opekarovi, Csc.  
za odborné vedení a všestrannou pomoc během realizace této diplomové práce.  
Velké díky patří také lidem kolem mě, kteří mě podporovali během studia.

## Obsah

<b>Použitésymboly</b>	7
<b>1Úvod</b>	9
1.1Dielektrimetrie	9
1.1.1Dielektrikumajehopolarizace	10
1.1.2Permitivita(dielektrickákonstanta)	11
1.1.3Vlastnostipermitivity	13
1.1.3.1Vlivstrukturymolekul	13
1.1.3.2Vlivteploty	14
1.1.3.3Vlivfrekvence	14
1.1.4Měřenípermitivity	15
1.1.5Použitídielektrimetrie	17
1.1.5.1Kvantitativnístanovení	17
1.1.5.2Kvalitativníanalýza	19
1.2Cíldiplomovépráce	19
<b>2Experimentální část</b>	20
2.1Detekčnícely	20
2.2Měřícízařízení	21
2.2.1Detektorsmultivibrátorem	22
2.2.2Detektorsderivacnímzesilovačem	23
2.3Použitéchemikálie	25
2.4Pracovnípostup	27
<b>3Výsledkyadiskuse</b>	28
3.1Kalibraceimpedančníchdetektorů	28
3.1.1Kalibracedetektorusmultivibrátorem	28
3.1.2Kalibracedetektorusderivacnímzesilovačem	30
3.2Stanoveníkoncentrace relativnípermitivityv rodnýchchroztokůdiovanu	32
3.2.1Stanovenídetektoremsmultivibrátorem	32
3.2.2Stanovenídetektoremsderivacnímzesilovačem	35

3.2.3 Kapacity planárních celyurů čeně oběma testovanými detektory	36
3.3 Vliv vodných roztoků anorganických solí na odezvy testovaných detektorů	37
3.3.1 Vliv na odezvu detektoru s multivibrátorem	37
3.3.2 Vliv na odezvu detektoru s derivací činným zesilovačem	39
3.4 Vliv pH-tomnosti anorganických solí na stanovení koncentrací vodných roztoků dióxyanu	40
3.4.1 Studium vlivu anorganických solí na odezvu detektoru s multivibrátorem	40
3.4.2 Studium vlivu anorganických solí na odezvu detektoru s derivací činným zesilovačem	41
3.5 Modelování vlivu vodivosti na odezvu detektoru s derivací činným zesilovačem	42
<b>4 Závěr</b>	47
<b>5 Citovaná literatura</b>	49

## Použitésymboly

$A$	plocha	
$c$	koncentrace	
$C$	kapacitakondenzátoru	
$C_e$	efektivníkapacita	
$C_i$	kapacitakondenzátoru,jehoždielektrikemjetesto	vanýroztok
$C_x$	kapacitakondenzátoru,jehoždielektrikemjeizola	cemezielektrodoua
	roztokem	
$C_0$	kapacitakondenzátoru,jehoždielektrikemjevakuu	
$d$	hustotalátky,pr ůměř	
$D$	hustotaposuvu(hustotadielektrickéhotoku)	
$E$	intenzitaelektrickéhohopole	
$E_i$	vstupnínap ětí	
$E_0$	výstupnínap ětí,intenzitaelektrickéhohopolekondenzátorusvaku	em
$f$	frekvence	
$i$	imaginárníjednotka	
$l$	vzdálenost	
$L$	induk čnost	
$M$	molekulováhmotnost	
$n$	početdipól ů,indexlomu	
$P$	polarizace	
$P_a$	atomová polarizace	
$P_d$	deforma čnípolarizace	
$P_e$	elektronová polarizace	
$P_M$	molární polarizaci	
$P_o$	orientačnípolarizace	
$Q$	elektrický náboj	
$R$	odpor	
$R_f$	zp ětnovazebníodpor	
$R_i$	odporroztokuvnádobce	
$RSD$	relativnístandardníodchylka	
$r^2$	variačníkoeficient	

$t$	čas
$T$	teplota
$Z$	impedance
$Z_f$	zpětnovazební impedance
$Z_i$	impedance detekční nádoby
$w$	šířka elektrod
$\alpha$	teplotní koeficient, konstanta polarizovatelnosti molekul
$\varepsilon_a$	absolutní permitivita
$\varepsilon_{měř}$	celková permitivita binárních směsí
$\varepsilon_r$	relativní permitivita
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$\kappa$	měrná vodivost
$\lambda^0$	mezní iontová vodivost
$\Lambda$	ekvivalentová vodivost
$\Lambda^0$	mezní ekvivalentová vodivost
$\mu$	dipólový moment
$\varphi$	objemový zlomek
$\omega$	úhlový kmitočet



## 1 Úvod

V elektroanalytických metodách se nejčastěji využívá měření založené na přímém kontaktu elektrod ve elektrochemické buňce s analyzovaným roztokem. Při něm dochází k pasivaci nebo polarizaci elektrod látkami v analyzovaném roztoku nebo k produkci elektrodových reakcí, které mohou adsorbovat na povrch elektrod, a tím dochází ke změně velikosti signálu při stejné koncentraci stanovené látky. V této práci je využívána metoda dielektrické, kdy jsou elektrody do roztoku odizolovány, a tak je odstraněna nevýhoda klasických elektroanalytických metod. Dielektrická měření v vysokofrekvenčních metodách měření vlastností je relativní permitivita roztoku. Podstatou všech vysokofrekvenčních měření je fakt, že analyzovaný roztok umožňuje proud elektromagnetické energie (elektrického proudu) o radiové frekvenci, která prochází i středem nádoby. Výsledná změna velikosti této energie poté závisí na složení roztoku. Tato část práce je vypracována z údajů v literatuře.<sup>1-3,22</sup>

### 1.1 Dielektrická měření

Dielektrická měření, neboli dielektrická měření, patří mezi metody, kdy výsledný signál závisí na elektrických vlastnostech celého systému mezi elektrodami. Elektrickou vlastností je například použitá metoda je relativní permitivita roztoku.

Relativní permitivita, též zvaná dielektrická konstanta, vyjadřuje schopnost molekul vytvářet elektrické dipóly při působení elektrického proudu nebo schopnost již vytvořených dipólů orientovat se ve elektrickém poli. Relativní permitivita,  $\epsilon_r$ , je definována jako podíl kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikem je analyzovaná látka,  $C$ , a kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum,  $C_0$ , více viz dále. Výsledná hodnota je tedy závislá na vlastnostech měřeného systému.<sup>1,2,16</sup>

Téměř všechny metody pro stanovení permitivity jsou řízeny proudem o frekvenci 60–10<sup>8</sup> Hz jsou založeny právě na porovnávání kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikem je zkoumaná látka a poté vakuum, resp. vzduch. Při měření se tedy využívají kondenzátory, které lze naplnit zkoumanou látkou.<sup>1,2</sup>

### 1.1.1 Dielektrikum a jeho polarizace

Dielektrikum je každá nevodivá látka. Elektrické pole v takové látce způsobuje tzv. dielektrickou polarizaci, kdy se část prostředí chová, jako by na jedné straně byl kladný náboj a na druhé straně záporný. Molekuly tvořící dielektrikum mohou být jak polární tak i nepolární. Vlivem zmíněné polarizace jsou elektrické náboje v polárních molekulách rozloženy asymetricky a molekuly mají tak dipólový charakter. Jeho mírou je dipólový moment,  $\mu$ , definovaný vztahem:

$$\mu = ql, \quad (1-1)$$

kde  $q$  je elektrický náboj,  $l$  vzdálenost mezi pozitivním a negativním nábojem v molekule. Jednotkou dipólového momentu je [Cm], v molekulách má řádově velikost  $10^{-29}$ .

V případě nepolárních molekul se kladné náboje kryjí se zápornými, elektrické pole tak podléhá indukované polarizaci a podobuje elektrický moment, pro něž platí prakticky stejný vztah:

$$\mu_i = ql_i, \quad (1-2)$$

kde  $l_i$  je vzdálenost indukovaných nábojů. Zároveň je lze definovat jako součin intenzity elektrického pole,  $E$ , působícího na dielektrikum a konstanty polarizovatelnosti molekuly,  $\alpha$ , [cm<sup>3</sup>]. Indukovaná polarizace se projevuje u molekul s permanentním dipólovým momentem; výsledný dipólový moment je poté dán vektorovým součtem indukovaného a permanentního dipólového momentu.<sup>2</sup>

Vlivem elektrického pole, které je přiváděno na cedu, dochází k polarizaci dielektrika, již je možné definovat pomocí počtu dipólů,  $n$ , v určitém objemu dielektrika a jejich dipólových momentů,  $\mu$ :

$$P = n\mu. \quad (1-3)$$

Protože je polarizace závislá na počtu dipólů, je výhodné ji vztahovat na 1 mol dielektrika; mluví se o tzv. molární polarizaci,  $P_M$ :

$$P_M = \frac{\varepsilon_r - 1}{(\varepsilon_r - 2) \frac{M}{d}}, \quad (1-4)$$

kde  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita,  $M$  molární hmotnost a  $d$  hustota látky ( $M/d$  značí molární objem).<sup>2</sup>

Jsou definovány i jiné druhy polarizací podle orientace již existujících dipólů výchmolekulavznikem indukovaných momentů v daných molekulách.  $P_o$ , tzv. orientační polarizace, pojmenovaná podle orientace existujících dipólů ve směru siločáre elektrického pole.<sup>1,2</sup> Dále je to deformáční polarizace,  $P_d$ , vznikající posunem elektrických nábojů v molekule ve směru elektrického pole (způsobně nepolární molekuly tak vzniká indukovaný dipól). Deformáční polarizaci lze ještě rozdělit na elektronovou,  $P_e$ ,<sup>1,2</sup> a atomovou,  $P_a$ , polarizaci. V prvnímu případě dochází k posunu elektronového obalu vzhledem ke kladnému jádru, při atomové polarizaci dochází k posunu atomového jádra v rámci molekuly.<sup>2</sup>

### 1.1.2 Permitivita (dielektrická konstanta)

Relativní permitivita rozpuštěných látek je mírou jejich polarity. Souvisí s molekulovou polarizací látek trvalými dipóly (voda) a s vznikem indukované polarizace, při níž se v molekule vlivem elektrického pole oddělí kladné a záporné náboje od též záporného náboje. Tyto posuny nábojů v dielektriku způsobují vedení elektrického proudu.<sup>5</sup>

Jak již bylo zmíněno výše, permitivita není dielektrickou konstantou. Lze ji určit z vysokofrekvenčního měření. Relativní permitivita,  $\varepsilon_r$ , je definována jako podíl kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikem je příslušná látka,  $C$ , a kapacity téhož kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum,  $C_0$ ,

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}. \quad (1-5)$$

Dielektrikem pro hodnotu  $C_0$  můžeme být v vzduchu, protože hodnota permitivity vakuu a vzduchu se liší nepatrně.<sup>2,4,5,16</sup> Je to tedy veličina bez rozměrná.<sup>2,4,5</sup> Hodnoty permitivity souvisí se strukturou látky a pohybují se pro různé látky mezi hodnotou 2 až 100.<sup>4,6,16</sup>

Vložení dielektrika mezi elektrody kondenzátoru způsobí  $\varepsilon_r$ -násobné zvýšení kapacity. Příčinou je polarizace dielektrika, viz níže, v jejímž důsledku vznikají na rozhraní elektrod dielektrika vázané náboje způsobující  $\varepsilon_r$ -násobné zmenšení intenzity elektrického pole,  $E$ :

$$\varepsilon_r = \frac{E_0}{E}, \quad (1-6)$$

kde  $E_0$  je intenzita elektrického pole mezi elektrodami, mezi nimiž je vakuum a  $E$  intenzita elektrického pole mezi elektrodami, mezi nimiž je daná látka. Mimo relativní permitivity je definován pojem absolutní permitivity,  $\varepsilon_a$ , která má již rozměr  $[F \cdot m^{-1}]$ . Mezi oběma druhy permitivity existuje vztah:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_r \varepsilon_0, \quad (1-7)$$

kde  $\varepsilon_0$  představuje absolutní permitivitu vakuu.

Vlivem procházejícího elektrického proudu dielektrikem dochází k posunu elektrických nábojů v dielektriku, tzv. posuvný proud. Mírou posuvného proudu je hustota posuvu neboli hustota elektrického toku,  $D$ , která je v lineárním vztahu se silou elektrického pole,  $E$ :

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E. \quad (1-8)$$

Hustota posuvu je definována jako elektrický náboj, který během nabíjení (vybíjení) kondenzátoru prošel plochou kolmou na směr posuvu.

Posuvný proud všem existuje i ve vodivých látkách, proto i u nich lze mluvit o dielektrické konstantě. Vložením stejnosměrného napětí do vodiče protéká na počátku větší proud než v ustáleném stavu. <sup>2</sup>

### 1.1.3 Vlastnosti permitivity

Hodnota relativní permitivity závisí především na struktuře molekul, teplotě a frekvenci používaného signálu. <sup>1,2,4-6,15,20</sup>

#### 1.1.3.1 Vliv struktury molekul

Obecně platí, že čím je molekula symetričtější, tím je její permitivita nižší. <sup>1,5</sup> Upolárních látek majících velký dipólový moment je dielektrická konstanta velká. Molekuly, které mají na jedné straně kladný náboj, na druhé záporný, jsou tedy nejpolárnější. U elektricky symetrických molekul je dipólový moment prakticky nulový, kdežto u asymetrických molekul nabývá vysokých hodnot. Příklady ilustrující vliv symetrie molekul na hodnotu permitivity jsou v tabulce 1.1.

Tabulka 1.1. Příklady vlivu elektrické (a) symetrie na hodnotu relativní permitivity <sup>2</sup>

Látka	Relativní permitivita, $\epsilon_r$
CH <sub>3</sub> Cl	11,6
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,6
CHCl <sub>3</sub>	4,8
CCl <sub>4</sub>	2,2

U alifatických sloučenin závisí polární charakter tedy i permitivita na navázaném substituentu, stoupá v pořadí: -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -J, -Br, -Cl, -CHO, -ONO<sub>2</sub>, -OH, -CN. Podobně je to také u aromatických sloučenin, v tomto případě platí pořadí: -CH<sub>3</sub>, -J, -Br, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OH, -CHO, -COCl, -CN, -NO<sub>2</sub>. Tato pravidla platí, pokud se ve sloučenině nevyskytuje žádná jiná polární skupina. U aromatických sloučenin hraje roli i hodnoty permitivity také izomerie, příklad je uveden v tabulce 1.2: <sup>2</sup>

Tabulka 1.2. Příklad vlivu izomerie na hodnotu relativní permitivity  $\epsilon_r$

Látka	Relativní permitivita, $\epsilon_r$
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	7,5
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	4,7
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	2,9

### 1.1.3.2 Vliv teploty

Obecně lze říci, že se v závislosti na teplotě relativní permitivita látek mění. <sup>1,6</sup> Pokud se u nepolárních látek nemění jejich hustota s teplotou, je také permitivita nezávislá na teplotě. Naopak u polárních látek platí mezi orientací polarizací,  $P_0$ , a teplotou,  $T$ , vztah:

$$P_0 = 0,615 \cdot 10^4 \frac{\mu^2}{T}, \quad (1-9)$$

kde  $\mu$  je dipólový moment. Spolarita látek stoupá s teplotou, což ukazuje tabulka 1.3:

Tabulka 1.3. Hodnoty dielektrických teplotních koeficientů vybraných kapalin <sup>2</sup>

Látka	Teplotní koeficient, $\alpha$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0016
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,185
H <sub>2</sub> O	0,366

Při všech dielektrických měřeních by měl být váděn teplota, při které bylo měření provedeno. <sup>2</sup>

### 1.1.3.3 Vliv frekvence

Permitivita dielektrika závisí také na frekvenci, pokud jde o šedielektrikum

vest řídavé elektrické poli. Permanentní indukované momenty se při nízkých frekvencích orientují prakticky okamžitě, přičemž ústřední frekvence se permitivita nejprve jak o dobu nemění, poté klesá. Tato oblast poklesu permitivity se nazývá disperzní oblast a většinou látek začíná při 30 MHz.<sup>1,5,6</sup> Při vysokých frekvencích dipól nemá čas sledovat změny směru pole, a proto permitivita v těchto vysokých hodnotách frekvence orientace polarizace zanedbává. Obecně lze říci, že permitivita klesá se stoupající frekvencí. Atomová polarizace,  $P_a$ , začíná zanedbávat v oblasti infračerveného světla a v oblasti viditelného světla pak polarizace elektronová,  $P_e$ .<sup>1,2</sup>

#### 1.1.4 Měření permitivity

Nejprve je nutné definovat obecné pojmy – termínem celá se označuje nádoba s elektrodami a přívody ke generátoru. Pokud je celá naplněna zkoumanou látkou, používá se pojem systém cely. Dále je v obvodu zapojen měřicí zařazení, obecně zvané impedimetr, kterým měříme některý parametr vysokofrekvenčního signálu.<sup>1</sup>

Komerční měřicí přístroje k měření permitivity jsou sestaveny tak, že nejčastěji využívají změny frekvence oscilátoru v závislosti na změně kapacity nebo indukčnosti cely, která obsahuje jednu látku a je zapojena v kombinaci s vodivým obvodem.<sup>1,4,5</sup> Kapacita nádoby o stabilní geometrii a tudíž i frekvence oscilátoru poté závisí pouze na permitivitě roztoku v nádobě.<sup>4</sup> Pro frekvenci samotného oscilátoru,  $f$ , platí vztah:<sup>1,5</sup>

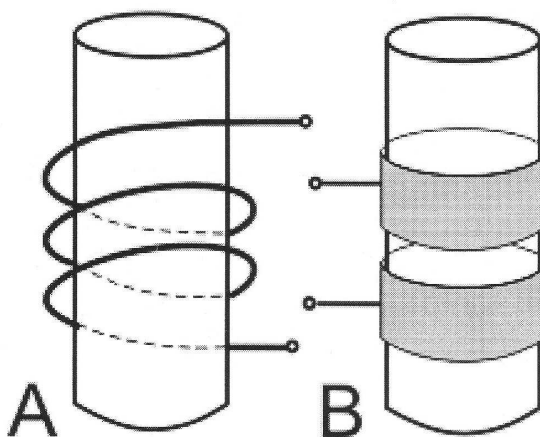
$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \quad (1-10)$$

kde  $C$  je kapacita kondenzátoru a  $L$  je indukčnost v obvodu oscilátoru.

Permitivitu se určuje pomocí kapacity prázdné cely obsahující danou látku. Měření permitivity je přesnější, pokud je kapacita prázdné nádoby vyšší. Tím se určuje buď jejich hodnoty pomocí přesných kondenzátorů nebo jednodušeji pomocí kalibračních roztoků.<sup>1</sup>

Elektrody kondenzátoru mohou být v řadě nebo v řadě střídavě zkoumanou látkou. Poté se mluví o kapacitních člencích elektrodami střídavě

kontaktem nebo v druhém případě řadou vysokých frekvencí bez elektrodového článek kapacitním nebo induktivním charakterem. <sup>2</sup> Schéma na obr. 1.1 zobrazuje oba typy článků.



Obr. 1.1. Schéma článků využívaných v dielektrimetrii, A induktivní a B kapacitní zapojení.

Kapacitní článek se obecně skládá z dvou navzájem izolovaných elektrod válcovitého nebo deskovitého tvaru, mezi kterými je umístěn dielektrikum, tj. studovaná látka, obr. 1.1 B. Obě elektrody jsou tedy odděleny izolátorem, který jako dielektrikum vytváří spolek elektrodou navzájem straně avnitřní povrchem kapaliny jeden kondenzátor s kapacitou  $C_{x1}$ . Stejným způsobem tvoří druhá elektrodakondenzátor s kapacitou  $C_{x2}$ . Kondenzátory působí také odporovou složkou,  $R_1$  a  $R_2$ . Izkoumaná látka mezi elektrodami kondenzátoru je charakterizována svým odporem  $R_E$  a kapacitou,  $C_i$ . Odpor stěnné nádoby,  $R_1$  a  $R_2$ , bývá velký, proto je možno ho zanedbat pokud je dielektrikum s velmi malou vodivostí, je možno zanedbat odpor  $R_E$ . Další zjednodušení spočívá v předpokladu, že kapacity stěnné nádoby,  $C_{x1}$  a  $C_{x2}$ , jsou konstantní a lze je tedy zahrnout do jedné konstanty,  $C_x$ . Výsledná efektivní kapacita,  $C_e$ , sériově zapojených kondenzátorů  $C_x$  a  $C_i$  je:<sup>1,2</sup>



$$C_e = \frac{C_x C_i}{C_x + C_i}. \quad (1-11)$$

Zároveň platí vztah:

$$C_i = \varepsilon_r C_0, \quad (1-12)$$

kde  $C_0$  představuje kapacitu prázdné nádoby. Dosazením tohoto vztahu do rovnice (1-11) ukazujeme lineární závislost efektivní kapacity,  $C_e$ , na relativní permitivitě,  $\varepsilon_r$ , roztoku,<sup>2</sup>

$$C_e = \frac{\varepsilon_r C_x C_0}{C_x + \varepsilon_r C_0}. \quad (1-13)$$

Ubezelektrodového indukčního článku, obr. 1.1A, je nádoba se zkoumanou látkou umístěná ve středovém magnetickém poli indukčního cívk. <sup>1,2</sup> Cívka bývá z měděného drátu nebo trubice, která po četných úsezech pravidla zjišťuje experimentálně. <sup>1</sup> Metoda je empirická a prodaný přístroj se sestavuje kalibrační křivka pro roztoky o známé hodnotě permitivity. <sup>2</sup> Tento typ cel se v praxi využívá velmi zřídka. <sup>1</sup>

U kapacitní indukční metody měření ovlivňují nově škou hladiny zkoumané látky v nádobě samotným tvarem nádoby; obojímu musí být konstantní. <sup>1</sup> Podle skupenství testovaných látek jsou vyráběny detekční cívky pro kapaliny, práškovité látky, případně pro plyny. <sup>2</sup>

## 1.1.5 Použití dielektrimetrie

### 1.1.5.1 Kvantitativní stanovení

Tuto metodu lze použít pro stanovení vody, resp. vlhkosti v různých látkách jako v kapalných (rozpuštěná, oleje <sup>2,17</sup>), tak v pevných (půda <sup>20</sup>, tuky, obilí, cement <sup>2</sup>). Toto stanovení je poměrně citlivé, protože permitivita vody je výrazně vyšší než

permitivita ostatních látek. Předpokladem pro tento způsob stanovení je konstantní hodnota permitivity vzorku.<sup>2,6</sup> Pro stanovení vody v látkách, které jsou samy vodivé a nerozpouštějí se v dioxanu, lze využít tzv. dioxanové metody. Při tomto postupu se látka protřepe s dioxanem, doněhož přidej jako adsorbovaná tak volně vázaná voda. Kapalina se poté odfiltruje, stanoví se její permitivita pomocí kalibračních křivek se známým obsahem vody.<sup>1,2,4</sup> Pokud hodnota permitivity základní látky není během měření konstantní, používá se diferenciální metoda. Při tomto způsobu stanovení vody se nejprve určí dielektrická konstanta vlhkého vzorku, poté se ke vzorku přidá činidlo ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) reagující s vodou. Mírou obsahu vody je rozdíl naměřených hodnot permitivity vlhkého a vysušeného vzorku.<sup>2</sup> Přístroj pro přímé stanovení vody pomocí dielektrimetrie se nazývá kapacitní vlhkoměr.<sup>6</sup> Dielektrimetri lze dále použít pro stanovení složek některých binárních směsí<sup>2,4,6</sup>, jelikož pro tyto směsi platí vztah:

$$\varepsilon_{\text{měř}} = \varepsilon_{r1}\varphi_1 + \varepsilon_{r2}\varphi_2, \quad (1-14)$$

kde  $\varepsilon_{\text{měř}}$  je celková permitivita směsi,  $\varepsilon_{r1}$  a  $\varepsilon_{r2}$  jsou relativní permitivity příslušných složek a  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  jsou objemové zlomky těchto složek. V binárních směsích zároveň platí vztah:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 100, \quad (1-15)$$

takže ze známých hodnot permitivity obou komponent lze změřenou permitivitu lze určit procentuální objemové složení směsi.<sup>1,4</sup> Stanovení je velmi rychlé, v rozsahu několika minut.<sup>1</sup> Protože je permitivita pro chemická individuální charakteristickou konstantou, lze dielektrimetri použít pro kontrolu čistoty látek.<sup>4</sup>

V některých případech je možné využít dielektrimetri pro analýzu ternárních směsí. Dvě složky směsi ovšem musí mít přibližně stejnou hodnotu permitivity, zatímco permitivity třetí komponenty musí být výrazně jiná. Pak lze směs považovat za pseudobinární, pokud se počítá správnou hodnotou permitivity prvních dvou složek.<sup>1,2,6</sup> Příkladem je směs methanol–voda–formaldehyd.<sup>6</sup>

### 1.1.5.2 Kvalitativní analýza

Dk–metrii je možno využít i pro studium struktury látek, kontroly čistoty látek. Při kontrole čistoty bývá tato metoda vhodnější než některé jiné metody, které jsou citlivější než listanové indexy a hustoty. Příkladem je malý rozdíl v indexech kyseliny octové ( $n=1,372$ ) a jejího anhydridu ( $n=1,390$ ), kdežto dielektrické konstanty se značně liší. Pro kyselinu octovou je hodnota  $\varepsilon_r=6,13$ , pro anhydrid pak  $\varepsilon_r=22,2$ .<sup>2</sup> Kapacitní články lze využít k montování destilační aparatury a sledují se dielektrické změny v závislosti na procentu frakce destilátu, metoda je známá jako destilační analýza s dk–indikací.<sup>6</sup>

V práci<sup>14</sup> je diskutována reálná možnost využití dielektrické metody při diagnostice opotřebovaného minerálního oleje z motoru spalujícího čistý rostlinný olej nebo pro zjištění množství vody v živočišných tkáních.<sup>18</sup> Další praktické využití této metody je možné i pro studium vodíkových vazeb v vodných roztocích různých alkoholů.<sup>19</sup> Vlivem změny teploty na dielektrické vlastnosti proteinů a fibrinogenu a albuminu se zabývá další práce.<sup>21</sup>

### 1.2 Cíl diplomové práce

Cílem práce bylo otestovat využití bezkontaktní impedanční metody v planární a tubulární konfiguraci ke stanovení relativní permitivity a obsahu 1,4-dioxanu ve vodných roztocích zjištění, jak toto stanovení ovlivní přítomnost anorganických elektrolytů. Dioxan byl zvolen jako modelové rozpouštědlo a sledován byl především vliv halogenidů alkaliických kovů. Tato diplomová práce navazuje na práci bakalářskou, jejíž výsledky již byly publikovány.<sup>7</sup>

## 2 Experimentální část

### 2.1 Detekční cely

Testovány byly dva typy geometrických uspořádání bezkontaktních impedančních detekčních cel – planární a tubulární cely.

Elektrody v planární cele tvoří čtvercové kovové plíšky, které jsou připraveny z kuprexitu (materiál pro přípravu špičkových spojek v elektronice) pro příslušným odleptáním oxidu měďného fólie. Elektrody jsou izolovány od analyzovaného prostředí tenkým sklem (krycí sklo používané v mikroskopii) pro nalepením elektrodám epoxidovým lepidlem. Detekční cel tvoří dva tyto elektrody orientované protisobě a detekci dochází v prostoru mezi nimi. Cel tak lze považovat za planární kondenzátor. Vzdálenost mezi elektrodami byla nastavena odistančním podložkami a elektrody byly drženy v dané vzdálenosti šroubky. Teoretickou kapacitu planární cely,  $C$ , [F] ve vzduchu lze vypočítat z geometrických rozměrů podle vztahu

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{l}, \quad (2-1)$$

kde  $\varepsilon_r = 1$  je relativní permitivita vzduchu,  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$  je permitivita vakua<sup>4,16</sup>,  $A [\text{m}^2]$  je plocha a  $l [\text{m}]$  je vzdálenost elektrod. Výpočet vedek hodnotě 0,3 pF ( $2,9 \times 10^{-13} \text{ F}$ ).

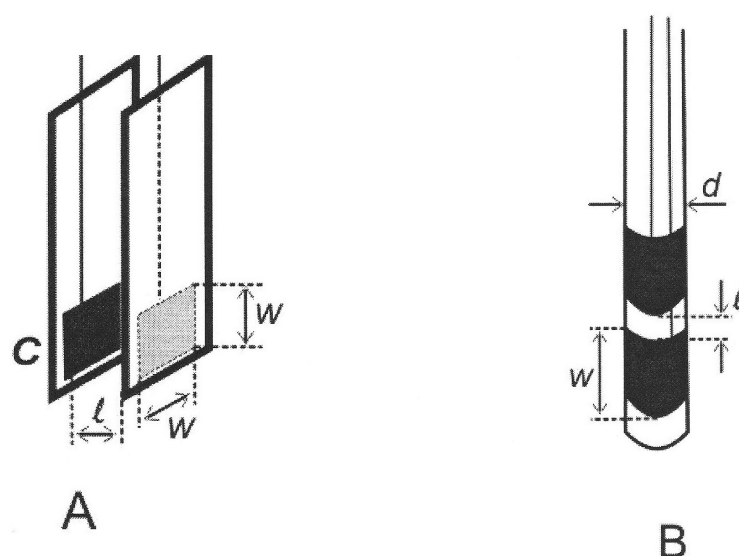
V tubulární cele jsou válcové elektrody vytvořené obtočením skleněné trubičky dvěma proužky samolepící hliníkové fólie o tloušťce 50  $\mu\text{m}$  tak, aby mezi elektrodami byla určitá mezera. Koběma elektrodami byl přilepený vodič, jeden procházel vnitřkem trubičky, druhý byl veden vnějším špičkem. Elektrody byly izolovány od vzduchu teplem smršťovací polyethylenovou fólií a trubička byla uzavřena teplem tavitelným plastem. Detekční prostor je zde obtížně definovatelný, tvoří ho prostor v okolí elektrod oddělených mezerou. Geometrické uspořádání tubulární cely proto neumožňuje vypočítat její teoretickou kapacitu tak, jako je tomu u planární. Geometrické rozměry geometrické uspořádání obou typů detekčních cel jsou uvedeny v tabulce 2.1. („P“ – cel planárními elektrodami, „T“ – cel tubulárními elektrodami) a na obr. 2.1.

Tabulka 2.1. Geometrické parametry cel testovaných detektorů s planárními a tubulárními elektrodami.

Typ cely	Rozměry elektrod ( $w$ ), mm	Plocha elektrod ( $A$ ), mm <sup>2</sup>	Vzdálenost elektrod ( $l$ ), mm	Tloušťka izolace, mm
P	čtverec 8x8	64	2	0,24 <sup>a</sup>
T	válec 10x24	240	1,6	0,3 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>) 0,12 mm tloušťka epoxidové holepídlá a 0,12 mm tloušťka skla

<sup>b</sup>) tloušťka teplem smrštěná ovací fólie



Obr. 2.1. Geometrické uspořádání testovaných detekčních cels charakteristickými rozměry. **A** – cel s planárními elektrodami ( $w \times w$  je plocha elektrody / vzdálenost meziními), **B** – cel s tubulárními elektrodami ( $d$  je průměr skleněné trubičky,  $w$  je šířka elektrody / vzdálenost meziními).

## 2.2 Měřicí a řízení

Detekční cely byly testovány v spojení s dvěma typy elektronických obvodů, s multivibrátorem a derivacním zesilovačem. V obou obvodech změřené vlastnosti detekčních cely působením změnou složení testovaného roztoku vedou ke změně

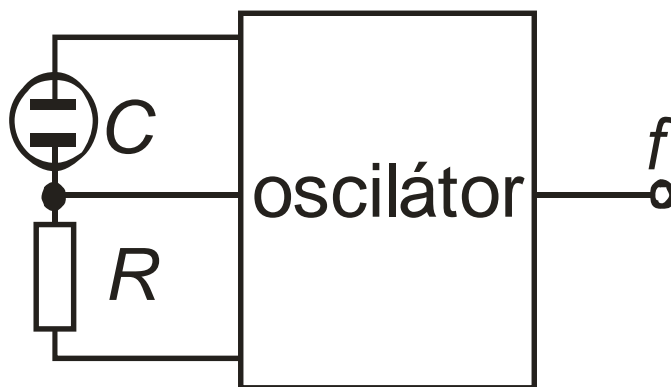
výstupního signálu elektronického obvodu. Tato změna je analytickým signálem.

### 2.2.1 Detektor multivibrátorem

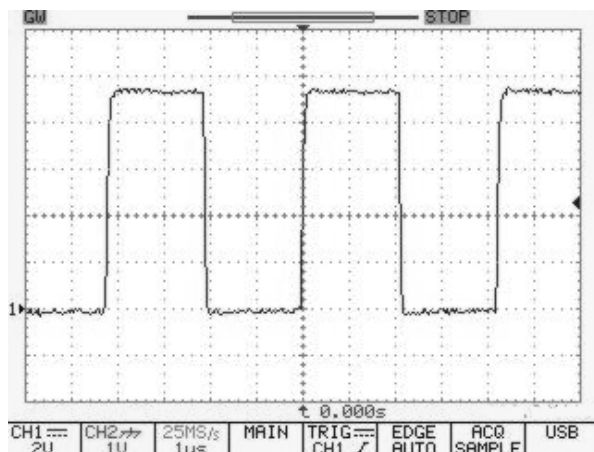
Detekční celi byla zapojena jako kondenzátor, který určuje výstupní frekvenci stabilního multivibrátoru. Frekvence,  $f$ , je funkcí časové konstanty  $RC$ . Propoužitý multivibrátor, integrovaný obvod 4047 firmy Philips, platí z technické dokumentace<sup>11</sup> vztah (pro kondenzátory o kapacitě většinou asi 100 pF):

$$f = \frac{1}{4,4RC}, \quad (2-2)$$

kde  $R$  je pevný rezistor,  $C$  je kapacita, z kapacit detekční cely. Blokové schéma je na obr. 2.2. Příklad všech řešeních byl pevný odpor  $R = 43 \text{ k}\Omega$ . Měřenými vyhodnocovanými signály je frekvence,  $f$ , která byla měřena čítačem frekvence naprogramovaným v počítači vybaveném kartou PCI 6024E a programem LabView firmy National Instruments (USA). Záznam tvaru výstupního signálu z multivibrátoru je pro ilustraci ukázán na obr. 2. 3.



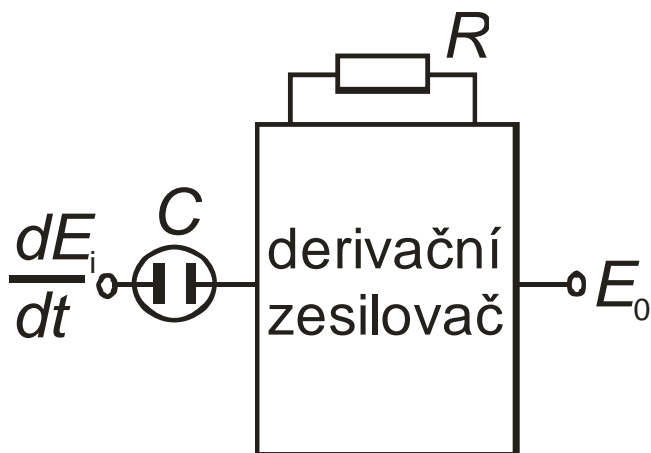
Obr. 2.2. Blokové schéma detektoru multivibrátorem. Pevný rezistor je označen písmenem  $R$ , kondenzátor (detekční celi)  $C$ , měřená veličina je frekvence  $f$ .



Obr.2.3. Ilustrace záznamu odezvy detektoru multimetrů na planární celou ve vodném roztoku  $10^{-4}$  M LiCl. Záznam byl pořízen digitálním osciloskopem GDS-840C firmy Instek.

## 2.2.2 Detektor s derivačním zesilovačem

U tohoto typu detektoru je detekční článek zapojen jako vstupní kondenzátor derivačního obvodu tvořeného operačním zesilovačem OPA606 firmy Burr-Brown (USA), schéma je na obr.2.4.

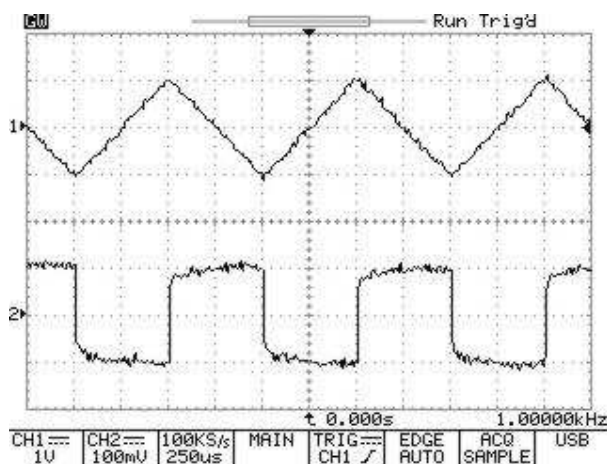


Obr.2.4. Blokové schéma detektoru s derivačním zesilovačem.  $dE_i/dt$  na číselný vstupní proměnný napětí, C detekční celou-kondenzátor, R pevný rezistor a  $E_0$  měřené výstupní napětí.

Pro výstupní napětí derivace ního obvodu,  $E_0$ , platí vztah <sup>9</sup>

$$|E_0| = RC \frac{dE_i}{dt}, \quad (2-3)$$

kde  $E_0$  je výstupní napětí,  $R$  pevný rezistor,  $C$  kapacita detekční cely,  $E_i$  vstupní napětí,  $t$  je čas. Pokud je časová změna vstupního napětí konstantní, je výstupní napětí funkcí pevného rezistoru,  $R$ , (přivšechměřeních by tentorezistor konstantní,  $R = 1 \text{ M}\Omega$ ) a kapacity detekční cely,  $C$ . Napětí konstantní hodnotě  $dE_i/dt$  je napětí trojúhelníkového tvaru; je-li napětí vzestupné, je výstup konstantní napětí jedné polarity, při říznějším vstupním trojúhelníkovém napětí je výstup stejné konstantní napětí, ale opačné polarity (viz záznam z osciloskopu na obr. 2.5). Signál o stejné polaritě je převodníkem na absolutní hodnotu převeden na napětí stejnosměrné. Měřený mavyhodnocovaný signál je v tomto případě napětí,  $E_0$ . Střídavé napětí trojúhelníkového tvaru řídí děn detekční celou při měření s derivací ní z zesilovačembylo získáno z funkčního generátoru GW-Instek GFG-3015 (Thailand) a napětí výstupů převodníku bylo měřeno voltmetrem Keithley 195A (USA).



Obr. 2.5. Ilustrace záznamu odezvy detektoru s derivací ní z zesilovačembylo získáno z funkčního generátoru GW-Instek celou ve vodném roztoku  $10^{-4} \text{ M LiCl}$  (horní stopa – vstupní trojúhelníkový signál : frekvence 1 kHz, amplituda 1 V<sub>pp</sub>). Záznam byl také pořízen digitálním osciloskopem GDS-840C firmy Instek.



## 2.3 Používané chemikálie

Detektory byly testovány v roztocích připravených z následujících chemikálií:

Deionizovaná voda (Milli-Q Plus, Millipore, USA),

Dioxan (1,4-dioxan p.a., Penta, ČR),

LiCl (Penta, ČR),

NaCl (Lachema, ČR),

KCl (Merck, Německo),

CsCl (BDH Chemicals Ltd., Anglie),

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lachema, ČR)

Byl sledován odezvy detektorů v čistých vodných roztocích těchto solí a v různých koncentracích v roztocích těchto solí v různých koncentracích vodných roztocích dioxanu. Vodné roztoky dioxanu byly připraveny zředěním dioxanu deionizovanou vodou. Permittivity roztoků byly vypočítány dle vztahu,

$$\varepsilon_{\text{měř}} = \varepsilon_{r1}\varphi_1 + \varepsilon_{r2}\varphi_2 \quad (2-4)$$

kde  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  jsou objemové zlomky dioxanu a vody a  $\varepsilon_{r1}$  a  $\varepsilon_{r2}$  jejich relativní permittivity.

Tabulka 2.2. Hodnoty objemových zlomků a příslušné hodnoty relativní permittivity testovaných vodných roztoků dioxanu vypočtené dle rov. (2-4).

Objemová %	Relativní permittivita
0	78,54 <sup>a</sup>
10	70,907
20	63,274
40	48,008
60	32,741
80	17,475
100	2,21 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>) relativní permittivita vody<sup>8</sup>

<sup>b</sup>) relativní permittivita 1,4-dioxanu<sup>8</sup>

Vodné roztoky LiCl, NaCl, KCl a CsCl byly připravovány z ředěním zásobních roztoků o koncentraci  $10^{-2}$  M deionizovanou vodou. Vodivosti jednotlivých roztoků jsou uvedeny v tabulce 2.4 a byly počítány ze vztahu, <sup>10</sup>

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \frac{\sqrt{c}}{1} + \sqrt{c}, \quad (2-5)$$

kde  $c$  je koncentrace jednotlivých roztoků [ $\text{mol l}^{-1}$ ],  $\Lambda$  je ekvivalentní vodivost elektrolytu [ $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ ],  $B_1$  a  $B_2$  jsou koeficienty mající v tomto případě, pro teplotu  $20^\circ\text{C}$ , hodnoty  $B_1=0,23$  a  $B_2=60,65$ ,  $\Lambda^0$  značí mezní ekvivalentní vodivost alze jivypo čítadlenásledující vztahu:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (2-6)$$

kde  $\lambda_+^0$  je mezní iontová vodivost kationtu a  $\lambda_-^0$  mezní iontová vodivost aniontu. Hodnoty iontové vodivosti pro řebných iontů jsou uvedeny v tabulce 2.3. Pro měrnou vodivost roztoku  $\kappa$  platí vztah:

$$\kappa = 10^{-3} c \Lambda. \quad (2-7)$$

Tabulka 2.3. Hodnoty iontových vodivostí <sup>10</sup> p řine konečném z ředění a teplotě  $25^\circ\text{C}$  použité kvypo čítů m měrných vodivostí

Ion	Iontová vodivost, $\lambda_i^0$ [ $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{Na}^+$	50,1
$\text{K}^+$	73,5
$\text{Li}^+$	38,68
$\text{Cs}^+$	77,26
$\text{Cl}^-$	76,35

Tabulka 2.4. Hodnoty molárních koncentrací a vypočtených měrných vodivostí jednotlivých testovaných roztoků chloridů alkalických kovů. Výpočet dle rov. (2-7).

Koncentrace mol l <sup>-1</sup>	Měrná vodivost, μS cm <sup>-1</sup>			
	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
5x10 <sup>-6</sup>	0,55	0,63	0,75	0,77
1x10 <sup>-5</sup>	1,15	1,26	1,5	1,53
5x10 <sup>-5</sup>	5,72	6,29	7,46	7,65
1x10 <sup>-4</sup>	11,42	12,56	14,89	15,27
5x10 <sup>-4</sup>	56,56	62,24	73,89	75,76
1x10 <sup>-3</sup>	112,36	123,7	146,93	150,67
5x10 <sup>-3</sup>	546,39	602,62	717,84	736,36
1x10 <sup>-2</sup>	1,07x10 <sup>3</sup>	1,18x10 <sup>3</sup>	1,41x10 <sup>3</sup>	1,45x10 <sup>3</sup>

## 2.4 Pracovní postup

Měření vodné roztoky 1,4-dioxanu, KCl, NaCl, CsCl, LiClisměrné roztoky 1,4-dioxanu jednotlivými roztoky chloridů byly vždy dle měření v testjárných nádobkách a objem roztoku byl 25 ml. Do roztoku byla ponořena testovaná detekční celavždy do stejné hloubky aby laodě čítání hodnot a frekvence v případě multivibrátoru nebylo na přetížení derivacího zesilovače. Pro každý roztok, celou měřící zařízení bylo provedeno pět měření. Výsledky byly zpracovány pomocí programu Origin 7.5. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

### 3 Výsledky a diskuse

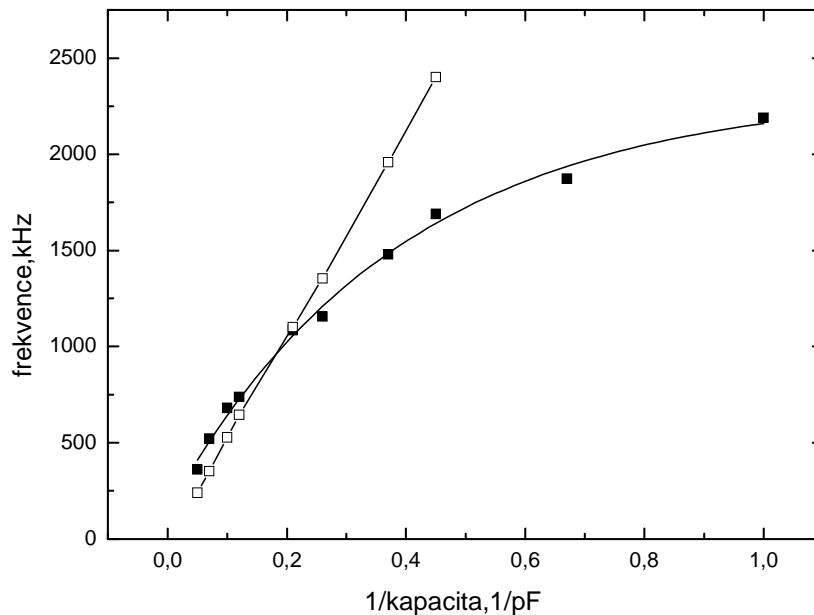
#### 3.1 Kalibrace impedančních detektorů

Výstupní signály obou použitých detektorů závisí na kapacitě (přesněji impedanci) detekčních cely, takže zhodnotěte tento signál ušetřete parametr, dále nazývaný "experimentální kapacita", uříčíte. Zatím účelem je ušetřit detektory okalibrovat, tj. najít vztah mezi kapacitou uříčující signál a velikostí měřeného signálu.

##### 3.1.1 Kalibrace detektoru s multivibrátorem

Jak již bylo zmíněno dříve, lze teoretickou kapacitu planární cely,  $C[F]$  ve vzduchu ( $\epsilon_r=1$ ) vypočítat z geometrických rozměrů podle vztahu (2-1), vypočítáte vedle hodnot  $\epsilon_0, 3pF$ . Experimentální kapacitu detekčních cely je možné uříčíte ze změřené frekvence multivibrátoru.

Vztah (2-2) pro závislost frekvence multivibrátoru na kapacitě z technické dokumentace<sup>11</sup> však nelze použít, protože je platný pro kapacity až do asi 100 pF, zatímco kapacity používaných detekčních cel jsou podstatně menší, řádově maximálně několik pF, jak lze odhadnout z geometrických rozměrů cely. Aby bylo možné ze změřených frekvencí odhadnout experimentální kapacitu detekčních cely, byla provedena kalibrace externími kondenzátory o kapacitách 1 až 22 pF připojovaných k multivibrátoru místo cely. Kalibrační závislost je na obr. 3.1; pro srovnání je uvedena teoretická závislost vypočítaná pro testované kondenzátory ze vztahu (2-2). Je vidět, že pro nejvyšší testované kapacity se experimentální kalibrační rovnice blíží teoretické závislosti.



Obr.3.1.Kalibrační graf pro detektor s multivibrátorem. ■ představuje experimentálně získané hodnoty, □ vypočtené hodnoty dle rovnice (2-2)

Experimentální kalibrační závislost lze zproložit regresní exponenciální křivku, jejíž rovnici lze použít pro výpočet kapacity cely z měřené frekvence:

$$C = -\frac{1}{0,39 \ln \frac{f - 2327,54}{-2178,47}}, \quad (3-1)$$

kde  $f$  je frekvence [kHz] a  $C$  kapacita [pF]. Spoužití této rovnice byla ověřena experimentální kapacitami detekčních cel a v případě planárních cely porovnání shodnotou vypočítanou z geometrických rozměrů. Pro tubulární spořádání nelze kapacitu určit z geometrických rozměrů, proto chybí vypočtená kapacita. Výsledky jsou v tab. 3.1.

Tabulka 3.1. Kapacity detekčních cel se vzduchem jako dielektrikem určené pro detekční cely v spojení s multivibrátorem.

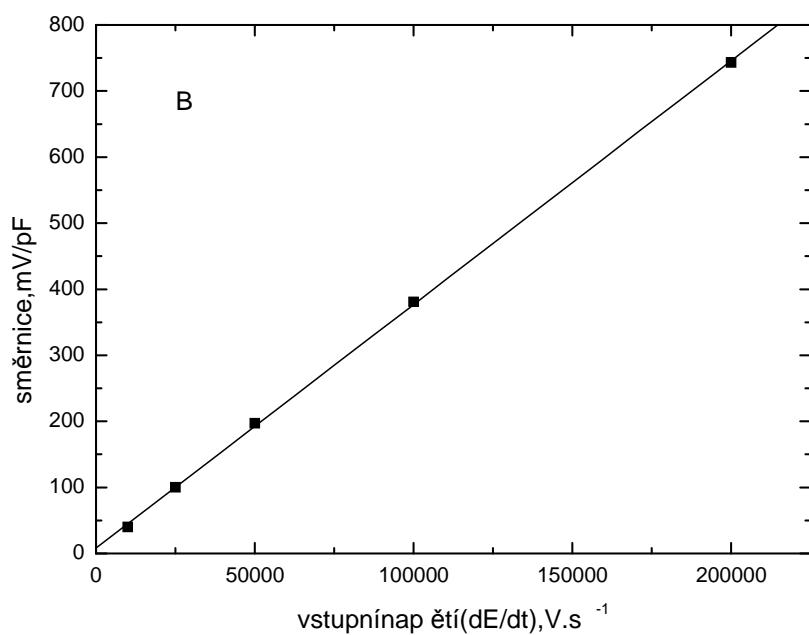
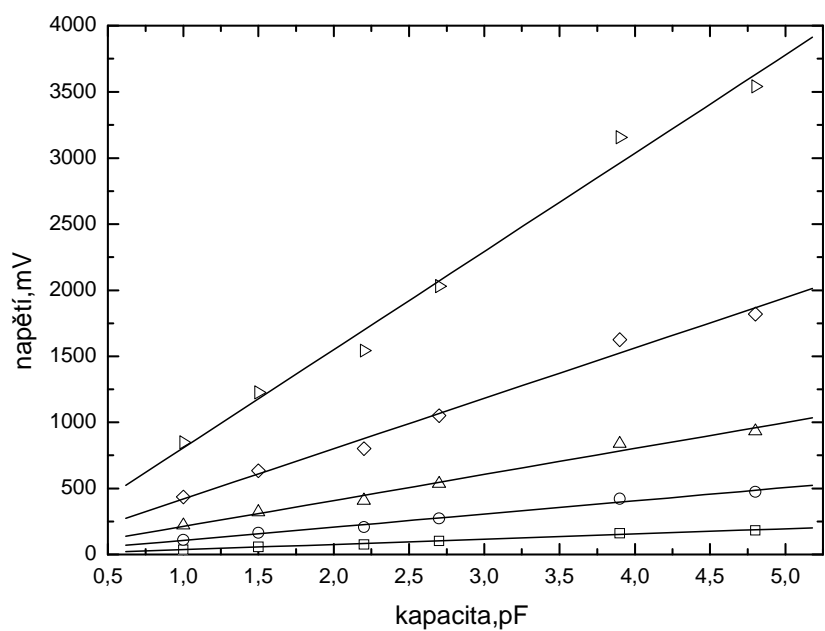
Typ cely	Frekvence, cel na vzduchu, kHz	Teoretická kapacita dle vztahu (2-1), pF	Experimentální kapacita dle vztahu (3-1), pF
P	1574	0,3	2,4
T	1771	-	1,9

Z tabulky 3.1 je vidět, že experimentální kapacity planárních cely jsou řádově větší ve srovnání s kapacitami teoretickými. To lze očekávat, protože při měření kapacit řádově pF se významně projevují například kapacitní úvody. U tubulárních cely lze určit pouze experimentální kapacitu, která je prakticky stejná jako experimentálně zjištěná kapacita planárních cely.

### 3.1.2 Kalibrace detektoru s derivací z výstupní napětí

Z vztahu (2-3) platí, že výstupní napětí,  $E_0$ , derivací z výstupní napětí je přímo úměrné kapacitě,  $C$ , vstupního kondenzátoru. To dokládá graf na obr. 3.2A, kde jsou uvedeny závislosti výstupního napětí na vstupní kapacitě pro různé hodnoty  $dE_i/dt$  vstupního trojúhelníkového napětí. Závislosti směrnic těchto přímek na hodnotě  $dE_i/dt$  je rovněž přímka, viz obr. 3.2B. Úpravou regresní rovnice této přímky lze získat kalibrační vztah umožňující výpočet kapacity vstupního kondenzátoru ze změřeného napětí pro libovolnou hodnotu  $dE_i/dt$ :

$$C = \frac{E_0}{8,033 + 0,004 \frac{dE_i}{dt}} \quad (3-2)$$



Obr.3.2.Kalibrační závislost pro detektor s derivací činným zesilovačem. A – závislost výstupního napětí na kapacitě,  $\square$  10000 Vs<sup>-1</sup>,  $\circ$  25000 Vs<sup>-1</sup>,  $\triangle$  50000 Vs<sup>-1</sup>,  $\diamond$  100000 Vs<sup>-1</sup>,  $\triangleright$  200000 Vs<sup>-1</sup>. B – závislost směrnice lineárních závislostí zobrazených v A na parametrech vstupního řídivého napětí.

Spoužitím rovnice (3-2) byla určena experimentální kapacita planární cely a porovnání s hodnotou vypočítanou z geometrických rozměrů. Výsledky jsou v tab. 3.2.

Tabulka 3.2. Kapacita planární detekční cely se vzduchem jako dielektrikem určena pro detekční cely P v spojení s derivacním zesilovačem.

Typ cely	Výstupní napětí, mV	Teoretická kapacita dle vztahu (2-1), pF	Experimentální kapacita dle vztahu (3-2), pF
P	710	0,3	3,7

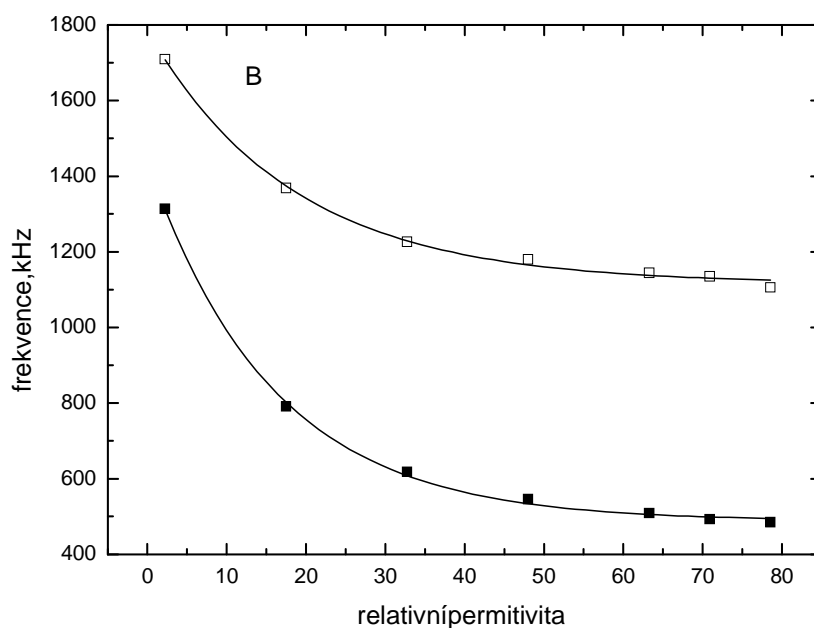
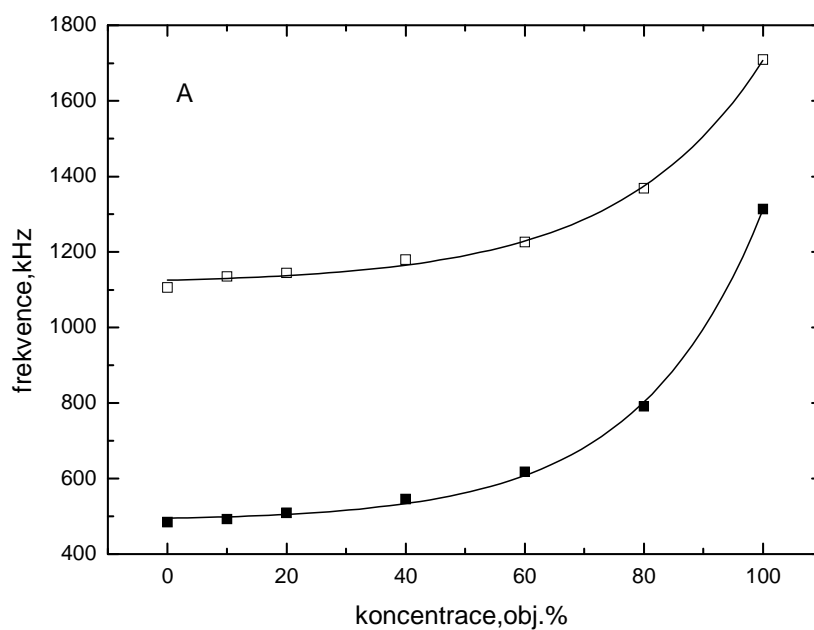
Hodnota experimentálně získané kapacity detekční cely s derivacním zesilovačem je o pět řádů vyšší než teoreticky vypočtená. To je na úrovni kapacity řádu pF hodnotasrovnatelná s hodnotou určenou pro detektory planární cely a multivibrátorem. Vzhledem k tomu, že chování detektoru tubulární cely nepředstavuje řinášící kvalitatívni změnu charakteru odezvy, viz dále, byla použita v všech měřeních s derivacním zesilovačem pouze planární cely. Nadto vztah mezi geometrií a kapacitou tubulární cely je srovnání s celou planární špatně definovatelný.

### 3.2 Stanovení koncentrace relativní permitivity v roztoku dioxanu

#### 3.2.1 Stanovení detektorem multivibrátorem

Nejprve byla testována závislost frekvence na koncentraci relativní permitivity dioxanu ve vodném roztoku, tj. v nepřítomnosti anorganických elektrolytů, detektorem multivibrátorem, která je uvedena na obr. 3.3. Různé koncentrace dioxanu znamenají pokles kapacity detekční cely, a tím vzrůst měřené frekvence, viz rov. (2-2). Testováno bylo planární i tubulární detekční cely.





Obr.3.3. Závislost odezvy detektoru multimetrů na koncentraci (A) a relativní permitivitě (B) vodných roztoků dioksanu pro obě testované cely. □ značí tubulární cely a ■ plánární cely. Každý bod je mediánem z pěti měření, hodnota RSD (relativní standardní odchylka) se pohybovala v rozmezí 0,17% až 0,65%.

Obr.3.3 ukazuje, že u obou typů účel je průběh závislosti frekvence na koncentraci, tak i na relativní permitivitě téměř shodný. U tubulárních cely byly naměřeny vyšší hodnoty frekvence, což je v souladu s nižší hodnotou experimentálně zjištěné kapacity, viz tabulka 3.1.

Experimentální body jednotlivých závislostí na obr.3.3 lze proložit exponenciální regresní funkcí, jejíž rovnici je možno použít k určení koncentrace nebo relativní permitivity vodných roztoků dioxanu ze změřené frekvence. Pro příslušná rovnice má tvar:

$$X = A \ln \frac{f - B}{C}, \quad (3-3)$$

kde  $X$  je buď koncentrace,  $c$ , dioxanu v obj.% nebo relativní permitivita,  $\epsilon_r$ , roztoku a frekvence,  $f$ , [kHz]. Parametry rovnice (3-3),  $A$ ,  $B$  a  $C$ , pro stanovení koncentrace nebo relativní permitivity jsou v tab.3.3. Variace koeficienty,  $r^2$ , mají ve všech případech hodnoty mezi 0,997 až 0,999, což svědčí o dobrém shodu s experimentu s regresní exponenciální funkcí.

Tabulka 3.3. Parametry rovnic (3-3) a (3-4) pro určení koncentrace nebo relativní permitivity vodného roztoku dioxanu.

Typ cely	X=koncentrace, $c$ [obj.%]			X=relativní permitivita, $\epsilon_r$		
	A	B	C	A	B	C
<b>Detektors multivibrátorem, parametry rovnice (3-3)</b>						
P	20,8±0,9	488,0 ±7,3	6,7 ±1,3	-15,9 ±0,6	487,9 ±7,2	946,7 ± 14,8
T	24,2±1,7	1115,8 ± 9,7	9,47±2,7	-18,5 ±1,3	1115,7 ± 9,7	666,7± 16,9
<b>Detektors derivací zesilovačem, parametry rovnice (3-4)</b>						
P	36,3±6,3	4222,2 ± 194,9	-219,0± 112,4	-27,7±4,8	4222,9 ± 196,3	-3722,1± 211,3

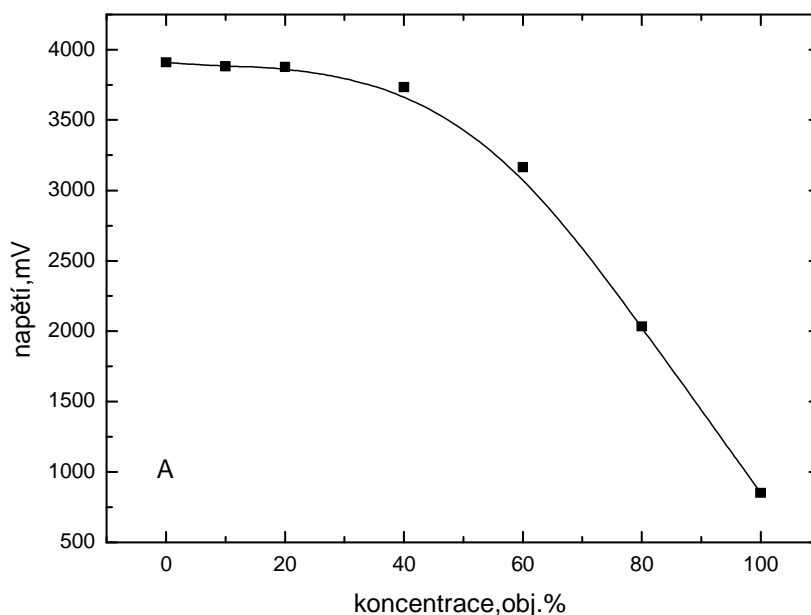
### 3.2.2 Stanovení detektoru s derivací činným zesilovačem

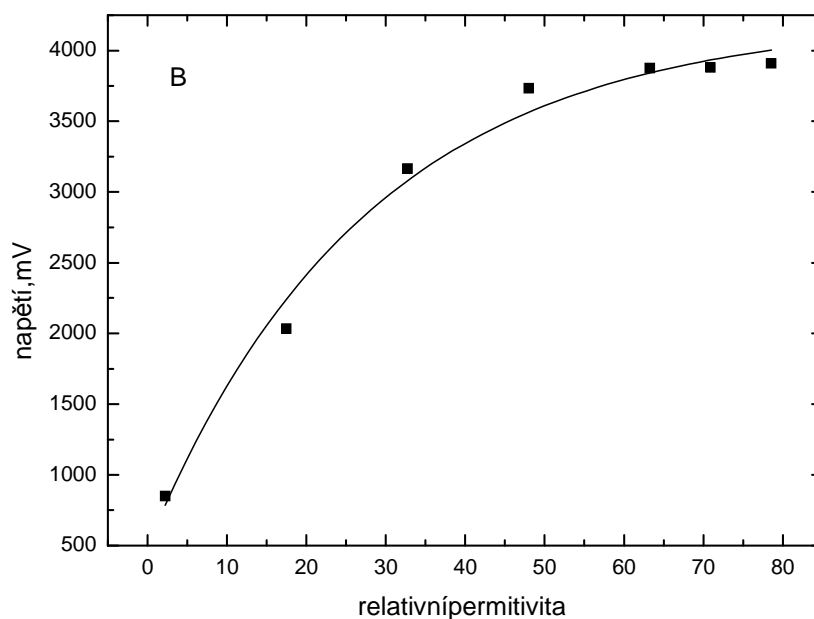
Závislost výstupního napětí na koncentraci a permitivitě vodných roztoků dioxanu v nepřítomnosti anorganického elektrolytu u měření detektoru s derivací činným zesilovačem je na obr. 3.4. V tomto případě pokles kapacity srážkem koncentrace dioxanu vede k poklesu měřeného signálu, viz rov. (2-3). Při všech měřeních tímto detektorem byla používána amplituda vstupního napětí 5 V a frekvence 10 kHz, tj.  $dE/dt = 50000 \text{ V s}^{-1}$ .

Experimentální body obojzávislosti byly proloženy exponenciální regresní křivkou, z jejíž rovnice lze určit buď koncentraci nebo relativní permitivitu vodného roztoku dioxanu tak jako detektoru s multivibrátorem:

$$X = A \ln \frac{E_0 - B}{C}, \quad (3-4)$$

kde, jako detektoru s multivibrátorem, je  $X$  buď koncentrace,  $c$ , dioxanu v obj. % nebo relativní permitivita,  $\epsilon_r$ , roztoku a  $E_0$  značí výstupní napětí [mV]. Parametry rovnice (3-4) pro stanovení koncentrace nebo relativní permitivity jsou v tab. 3.3 (viz výše).





Obr.3.4. Závislost odezvy detektoru s derivivním zesilovačem na koncentraci (A) a relativní permitivitě (B) vodných roztoků dioxanu v roztoku P (provstupní signál  $dE_i/dt = 50000 \text{ V s}^{-1}$ ). Každý bod je mediánem z pěti měření, RSD byla od 0,08% do 0,76%.

### 3.2.3 Kapacitní planární cely určené oběma testovanými detektory

Při porovnání hodnot experimentálních kapacit planárních detekčních celů vypočítaných odezvy otestovaných detektorů a příslušných kalibračních rovnic (3-1) a (3-2) lze pozorovat odlišnosti, které jsou uvedeny v tab. 3.4.

Na základě uvedených hodnot v tabulce 3.4 lze konstatovat, že pro vyšší koncentrace dioxanu je lepší shoda kapacit vypočítaných z geometrických rozměrů a změn při multivibracím. Pro méně koncentrované roztoky je naopak lepší shoda při použití detektoru s derivivním zesilovačem.

Tabulka 3.4. Hodnoty experimentálních kapacit planárních detekčních cely ve vodných roztocích dioxanu o různé relativní permitivitě vypočítané z odezvy detektoru s multivibrátorem a derivacním zesilovačem a příslušných kalibračních rovnic (3-1) a (3-2). Pro srovnání je uvedena i kapacita vypočítaná z geometrických rozměrů cely podle rov. (2-1).

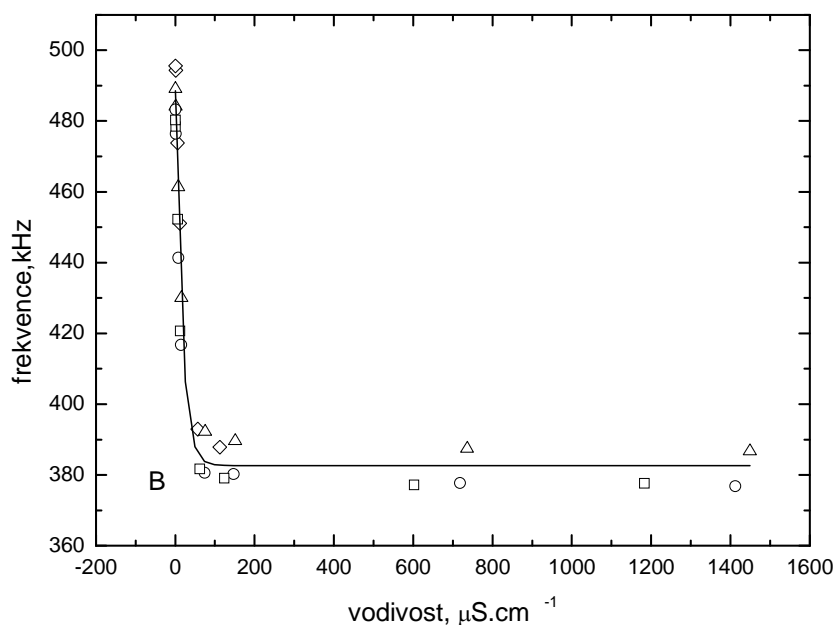
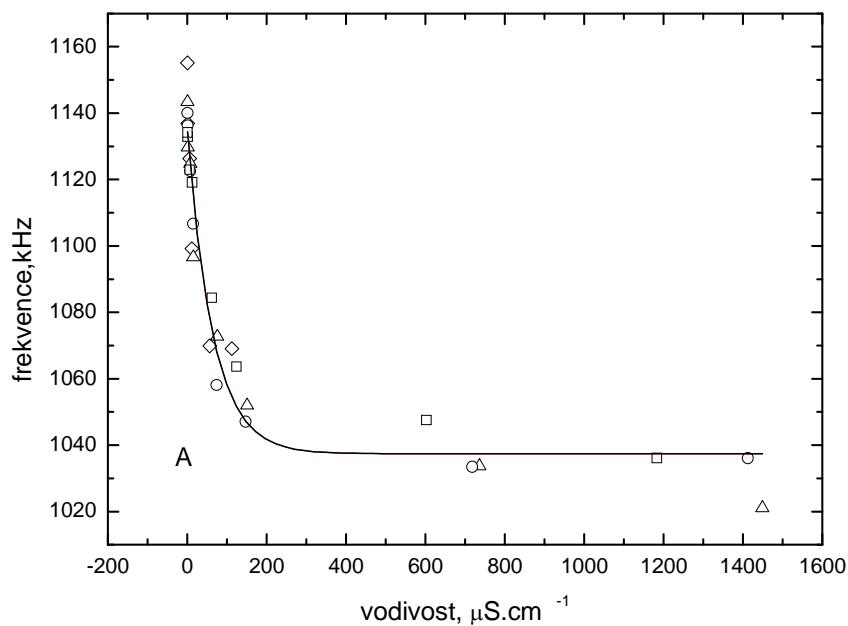
Relativní permitivita, $\epsilon_r$ , roztoku	Kapacita, C, pF		
	Výpočet z geom. rozměrů	Určená detektorem s multivibrátorem	Určená detektorem s deriv. zesilovačem
78,54 (voda)	22,6	15,3	21,1
70,907	20,3	14,9	20,9
63,274	18,1	14,2	20,9
48,008	13,8	12,2	20,2
32,741	9,4	10,6	17,1
17,475	5,0	7,3	10,9
2,21 (dioxan)	0,6	3,4	4,6

### 3.3 Vliv vodných roztoků anorganických solí na odezvu testovaných detektorů

Při řadě běžných měření vlivu anorganického elektrolytu na odezvu detektorů se ukázalo, že odezva obojdetektorů je silně ovlivněna přítomností anorganických iontů. Proto byl tento vliv podrobněji zkoumán. Nejprve byl sledován vliv těchto solí na odezvu v čistě vodných roztocích, tj. bez přítomnosti dioxanu.

#### 3.3.1 Vliv na odezvu detektoru s multivibrátorem

Závislost frekvence na vodivosti vodných roztoků solí určena detektorem s multivibrátorem je na obr. 3.5.



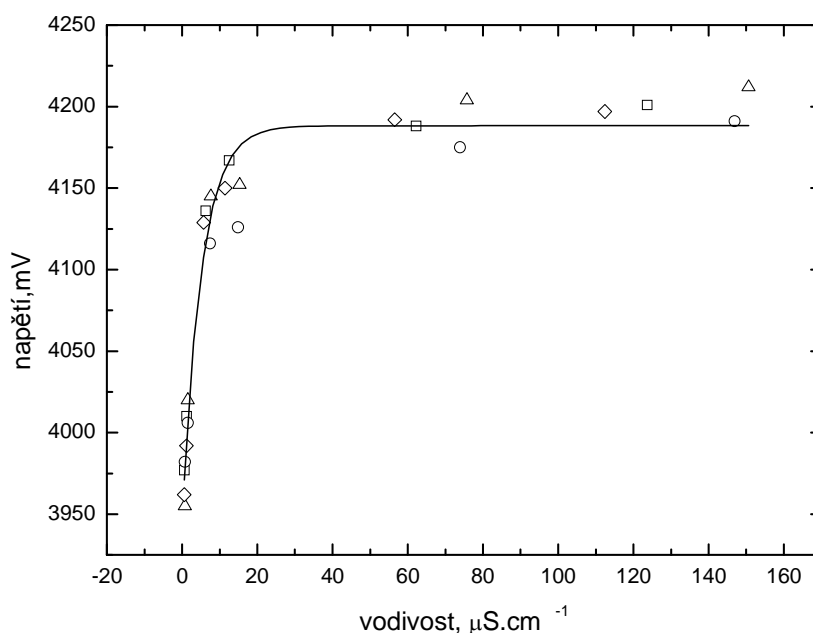
Obr.3.5.Závislost odezvy detektoru s multivibrátorem na vodivost vodných roztoků u testovaných solí pro detektor s tubulárním (A) a celou (B).  $\Delta$  značí roztok CsCl,  $\diamond$  LiCl,  $\square$  NaCl,  $\circ$  KCl. Každý bod je mediánem z pěti měření a jejich RSD je v rozmezí 0,04% - 0,28% pro tubulární a pro celou 0,02% - 0,57%.

Názákladněto závislostí je možno říci, že vliv jednotlivých druhů zkoušených solí na odezvu detektoru s multivibrátorem o podobě účelu se prakticky

neliší. Je tedy jedno, jaký kation je v roztoku – řítomen, odezva je určována především vodivostí roztoku. Orientačně by testování mělo být prováděno s aniontem. Byl použit roztok  $K_2SO_4$  a bylo zjištěno, že i v tomto případě odezva je určována pouze vodivostí příslušného roztoku.

### 3.3.2 Vliv na odezvu detektoru derivivního zesilovače

Závislost výstupního napětí na vodivosti vodných roztoků solí určena detektorem derivivního zesilovače je znázorněna na obr. 3.6.



Obr. 3.6. Závislost odezvy detektoru derivivního zesilovače na vodivosti vodných roztoků testovaných solí pro detektor s planární celou.  $\Delta$  značí roztok  $CsCl$ ,  $\Diamond$   $LiCl$ ,  $\square$   $NaCl$ ,  $\circ$   $KCl$ . Při měření byla nastavena hodnota  $dE/dt = 50000 \text{ Vs}^{-1}$ , tj. amplituda výstupního napětí 5 V a frekvence 10 kHz. Body jsou mediánem pěti měření, hodnota RSD je v rozmezí 0,02 % až 0,11 %.

Rovněž při použití detektoru derivivního zesilovače by měl být pozorován stejný vliv vodivosti roztoku na odezvu, jak tomu je u detektoru multivibrátorem. Na základě uvedených závislostí lze proto očekávat, že i při malé koncentraci anorganických solí (malé zvýšení vodivosti roztoku) bude možné stanovení

koncentrací nebo permitivity vodných roztoků organických rozpouštědel výrazně interferovat jako při použití detektoru multimetrů, tak i při použití detektoru s derivací zesilovačem.

### **3.4 Vliv přítomnosti anorganických solí na stanovení koncentrací vodných roztoků dioxanu**

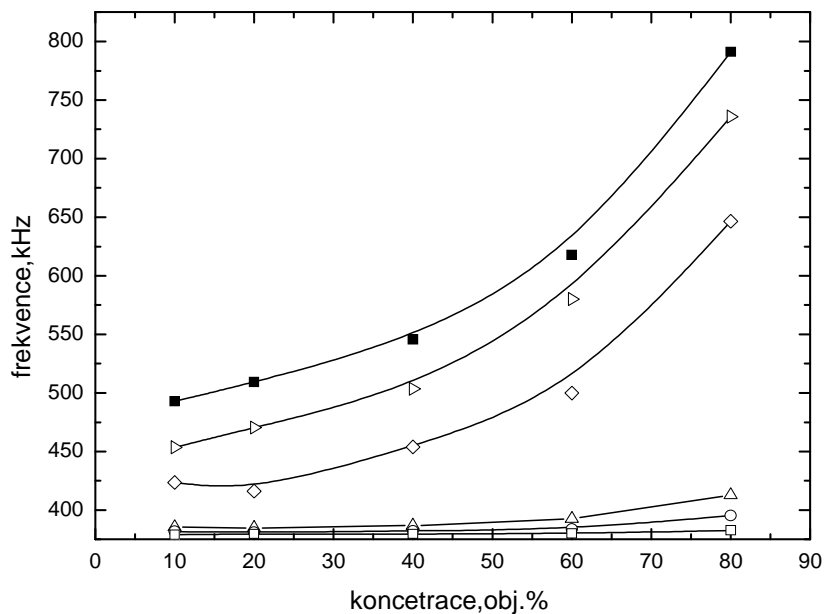
Předpokládáný vliv vodných roztoků anorganických solí, tj. vliv vodivosti, na odezvu obvodu detektorů očekávaný na základě předchozích experimentů bylo ověřováno například stanovením dioxanu. Jelikož vliv typu soli na odezvu nebyl prokázán, byla vodivost roztoků řízena různou koncentrací KCl. Testovány byly detektory pouze se splanární celou.

#### **3.4.1 Studium vlivu anorganických solí na odezvu detektoru multimetrů**

Závislost frekvence na koncentraci vodného roztoku dioxanu v přítomnosti roztoků KCl různých koncentrací určenou detektorem multimetrů je na obr. 3.7.

Graf na obr. 3.7 ukazuje, že u koncentrací v řádu setin molů  $l^{-1}$ , tj. vodivosti řádu jednotek  $\mu S cm^{-1}$ , má vliv na odezvu detektoru. Čím vyšší je koncentrace přítomné soli, tím méně odezva přispívá k přítomnému dioxanu odezva je určována především roztokem KCl, tj. vodivostí roztoku. Při vyšších vodivostech již dioxan nemá na odezvu žádný pozorovatelný vliv a roztok se chová jako čistě vodný roztok soli; frekvence závislá na koncentraci dioxanu je asi 380 kHz, což je hodnota stejná, jak u čistě vodných roztoků solí stejné koncentrace, viz obr. 3.5B. U všech testovaných solí byla tato závislost obdobná.



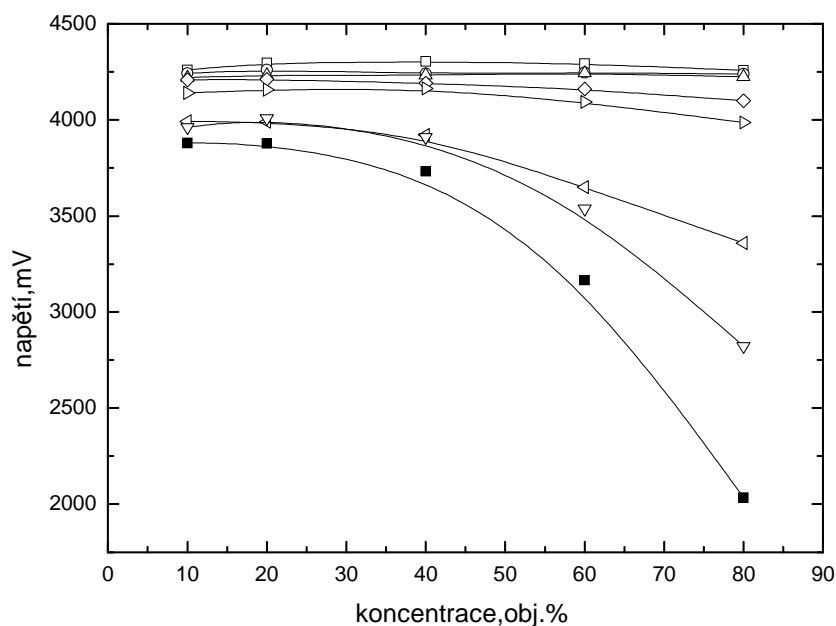


Obr.3.7. Závislost odezvy detektoru multivibrátoru na koncentraci dioxanu v přítomnosti KCl. Hodnota  $dE/dt = 50000 \text{ Vs}^{-1}$ , tj. amplituda vstupního napětí 5 V a frekvence 10 kHz. ■ představuje čistý vodný roztok dioxanu, □ dioxan 5 mM KCl, ○ dioxan 1 mM KCl, △ dioxan 0,5 mM KCl, ◇ dioxan 0,1 mM KCl a ▷ dioxan 0,05 mM KCl. Každý bod je mediánem z pěti měření a hodnota RSD jsou v rozmezí 0,06%–0,65%.

### 3.4.2 Studium vlivu anorganických solí na odezvu detektoru s derivivním zesilovačem

Závislost napětí na koncentraci dioxanu v přítomnosti KCl měřená detektorem s derivivním zesilovačem je znázorněna na obr. 3.8.

Závislost odezvy detektoru s derivivním zesilovačem je obdobná též závislosti určené pro detektor multivibrátoru. I velmi malé koncentrace přítomného KCl, tj. malé změny vodivosti mají naměřený velký vliv. Detektor s derivivním zesilovačem reaguje na změny vodivosti ještě citlivěji než detektor multivibrátoru. Odezva je významně ovlivňována nižšími koncentracemi KCl řádu tisícin  $\text{mol l}^{-1}$ , tj. vodivostmi řádu desetin  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .



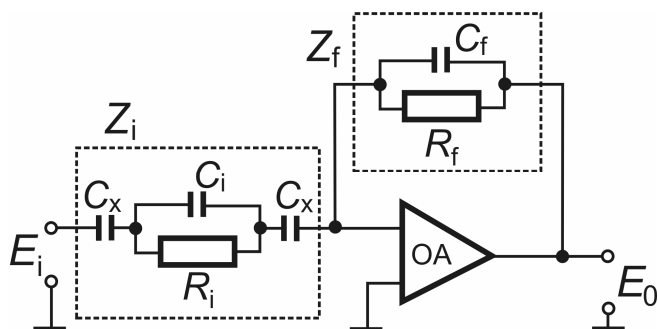
Obr.3.8.Závislost odezvy detektoru s derivivací činným zesilovačem na koncentraci dioxanu v přítomnosti KCl. Použitá amplituda vstupního napětí 5 V a frekvence 10 kHz, tj. opoždění  $dE/dt = 50000 \text{ Vs}^{-1}$ . ■ představuje samotný dioxan, □ dioxan s 5 mM KCl, ○ dioxan s 1 mM KCl, △ dioxan s 0,5 mM KCl, ◇ dioxan s 0,1 mM KCl, ▷ dioxan s 0,05 mM KCl, ◁ dioxan s 0,01 mM KCl, ▽ dioxan s 0,005 mM KCl. Body v grafu jsou mediánem z pěti měření, RSD je v rozmezí 0,02% až 0,76%.

### 3.5 Modelování vlivu vodivosti na odezvu detektoru s derivivací činným zesilovačem

Vztah mezi výstupním napětím a derivivací činným zesilovačem a vstupní kapacitou (impedancí) je znám. Protokol zedourčit měří pro úběh závislostí měření napětí na složení roztoku v detekční cele, připojení zesilovače a jeho vstupní impedance, modelovat. Toto modelování nelze provést u detektoru s multivibrátorem, protože vztah mezi vstupní impedancí a výstupní frekvencí není řešitelný.

Modelový výpočet je založen na obecném schématu derivivací činného zesilovače, který je na obr. 3.9. Detekční cela, popsaná zjednodušeným náhradním obvodem, představuje vstupní impedanci,  $Z_i$ . Kondenzátor  $C_x$  představuje kapacitu mezi elektrodou a roztokem (dielektrikem je izolativní vrstva a elektrody – sklo a epoxidová pryskyřice), kondenzátor  $C_z$  znázorňuje kapacitu mezi elektrodami (dielektrikem je testovaný roztok) a rezistor  $R_i$  představuje odpor roztoku.

Zpětnovazební impedance,  $Z_f$ , je tvořena pevnými elektronickými komponentami, zpětnovazební kondenzátorem,  $C_f$ , a rezistorem,  $R_f$ .



Obr.3.9. Obecné schéma detektoru derivace činným zesilovačem.  $Z_i$  a  $Z_f$  jsou vstupní (detekční cela) a zpětnovazební impedance, detaily viz text,  $E_i$  značí vstupní napětí a  $E_o$  výstupní napětí.

Kapacita  $C_x$  a  $C_i$  byla vypočítána dle vztahu (2-1), v prvním případě byla použita hodnota  $\epsilon_r$ , která je dána aritmetickým průměrem permitivity epoxidu<sup>12</sup> a skla<sup>13</sup>, v druhém případě byla hodnota  $\epsilon_r$  pro určitý roztok vzata z tab. 2.2. Odpor  $R_i$  byl počítán z vztahu:

$$R_i = \frac{l}{\kappa A}, \quad (3-5)$$

kde  $\kappa$  je měrná vodivost [ $\text{Sm}^{-1}$ ],  $l$  je vzdálenost [m] elektrod planárních cely a  $A$  jejich plocha [ $\text{m}^2$ ]. Hodnoty měrných vodivostí jsou v tab. 2.4. Hodnoty  $R_f = 10^6 \Omega$  a  $C_f = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{F}$  představují zpětnovazební impedanci by byly ve všech modelových výpočtech konstantní.

Vstupní impedanci lze rozdělit na dvě části. První,  $Z_i$ , je tvořena paralelní kombinací odporu  $R_i$  a kapacity  $C_i$ :

$$Z_i = \frac{R_i}{1 + i\omega C_i R_i}, \quad (3-6)$$

kde  $\omega$  je úhlová frekvence a  $i$  imaginární jednotka. Tento vztah je platný pro zpětnovazební impedanci tím rozdílem, že v něm vystupují hodnoty  $R_f$  a  $C_f$ . Druhá

část vstupní impedance,  $Z_2$ , je tvořena kapacitami  $C_x$ , proníž platí vztah:

$$Z_2 = \frac{-i}{\omega C_x}. \quad (3-7)$$

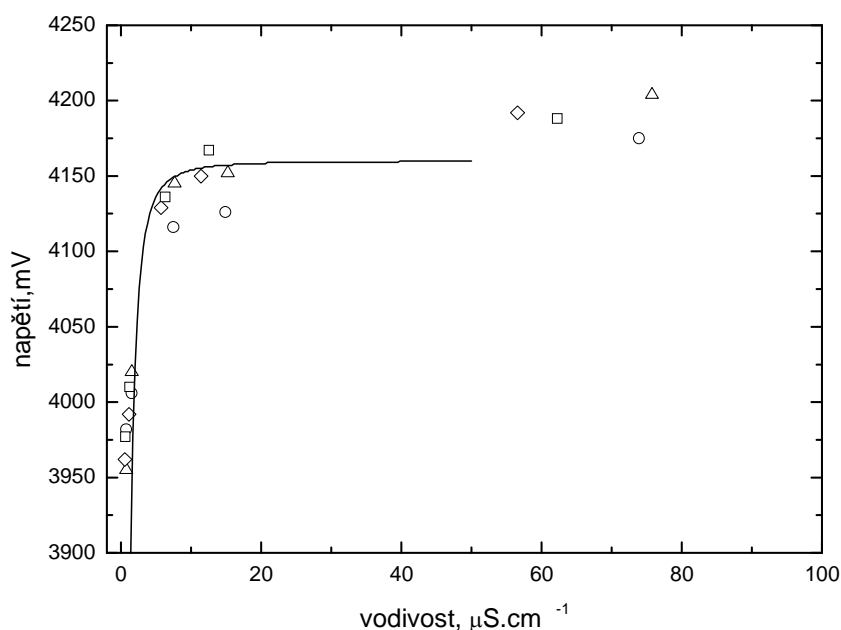
Celková vstupní impedance,  $Z_i$ , je poté dána součtem:

$$Z_i = Z_1 + 2Z_2. \quad (3-8)$$

Teoretická hodnota výstupního napětí,  $E_0$ , je určená vztahem:

$$E_0 = -E_i \frac{Z_f}{Z_i}, \quad (3-9)$$

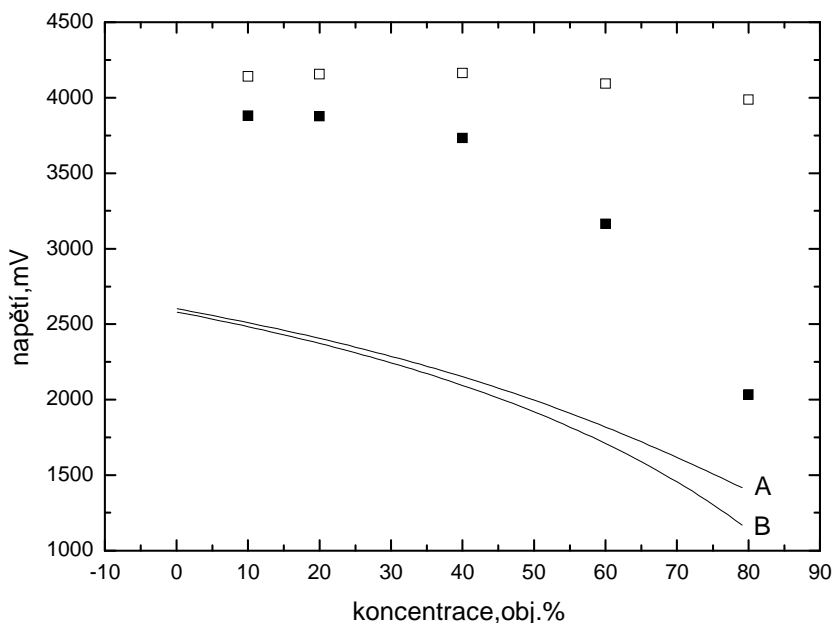
kde  $E_i$  je vstupní napětí; použita byla hodnota 5 V jako experimentu. Vypočítaná závislost výstupního napětí na měřené vodivosti vodných roztoků KCl, NaCl, CsCl a LiCl v nepřímo srovnání s experimentem je znázorněna na obr. 3.10.



Obr. 3.10. Závislost výstupního napětí na vodivosti vodných roztoků solí pro detektor derivace činný zesilovačem. Body představují experimentální hodnoty (stejně jako na obr. 3.6), křivka znázorňuje vypočtené hodnoty dle vztahu (3.9).

Nazáklad čobr.3.10jetedymožno říci,ževypo čítanázávislostvelmidob ře odpovídáexperimentálnímhodnotám.

Vgrafunaobr.3.11jsouuvedenyvypo čítanáexperimentálnízavislostipro vodnýroztokdioxanuavodnýroztokdioxanus0,05 mM KCl.Pro čistěvodný roztokdioxanubylapoužitahodnotam ěrněvodivostirovna $1.10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ , tj.p řibližnáhodnotavodivostidestilovanévodyvkontak tusevzduchem.



Obr.3.11.Závislostvýstupníhonap ětínakoncentracivodnéhoroztokudioxanupro detektorsderiva čnímzesilova čem,bodyp ředstavujíexperimentálnímhodnoty; ■vodnýroztokdioxanua □vodnýroztokdioxanus0,05mMKCl(stejnjakona obr.3.8).K řívkaAzna čívypo čtenouzavislostprovodnýroztokdioxanus0,05mM KClak řívkaBprosamotnývodnýroztokdioxanu.

P řisrovnáníexperimentálníchbod ůateoretickýchk říveknaobr.3.11jevid ět podobnýp řůběhzávislostí,lzetedytakékonstatovat,žepoužitý modelpom ěrně dobřeodpovídáexperimentu.Narozdílodp ředchozíhop řípadumodelování závislostivýstupníhonap ětínavodivosti čistěvodnýchroztok ůanorganickýchsolí sevšakmodellíšiodexperimentuvabsolutníchhod notáchodezev.Vypo čítané hodnotyvýstupníhonap ětíjsouasipolovi čníoprotihodnotámexperimentálním.

Zexperimentálníchamodelovýchvýsledk ůlzevlivvodivostiroztokuna stanoveníkoncentracenebopermitivityvodnýchrozt okůdioxanuvysv ětlit

následovně. Při nízkých vodivostech se detekční cel neuplatňuje odpor  $R_i$ , jeho hodnota je vysoká, takže elektrický proud teče především kondenzátorem o kapacitě  $C_i$  dané permitivitou roztoku (přesněji seřiovou kombinací kondenzátorů  $C_x$  a  $C_i$ , ale kondenzátor  $C_x$  nasložený roztokem nezávisí). Na změnu kapacity  $C_i$  reagují oba použité detektory změnou výstupního signálu, frekvence nebo napětí. Při vyšší vodivosti roztoku je hodnota odporu  $R_i$  malá, lze říci, že zkratuje kondenzátor  $C_i$  a proud teče především tímto odporem. Signál proto přetvářán změnou permitivity záviset. Je rovněž možné, že v kondenzátoru  $C_x$  nasložený roztokem nezávislou. Citlivost detekce na změnu vodivosti je značná.

## 4Závěr

Cílem diplomové práce bylo zjistit vliv anorganických iontů na stanovení koncentrací neobpermitivity roztoků rozpouštědelspoužitím bezkontaktní impedanční cely. Pro tento účel byly testovány dva druhy detektorů – detektor s multivibrátorem a derivivní zesilovačem. V případě multivibrátoru byla detekční cela zapojena jako kondenzátor, který určuje výstupní frekvenci stabilního multivibrátoru. U detektoru s derivivním zesilovačem byla detekční cela vstupní impedancí derivivního obvodu tvořeného operačním zesilovačem, měřeným signálem byl napětí. Obě dva druhy detektorů byly zkoušeny dva typy detekčních cel, s planárním a tubulárním uspořádáním elektrod. Základní testovaná kapalina byla 1,4-dioxan, ke kterému byly přidávány vodné roztoky anorganických solí, KCl, NaCl, CsCl, LiCl,  $K_2SO_4$  aby sledován vliv vodivosti těchto roztoků na měřený signál.

Byly dosaženy tyto výsledky:

- Oba typy detektorů lze použít pro rychlé stanovení složení binárních směsí rozpouštědel.
- V případě planárních cel byly porovnávány teoreticky (z geometrických rozměrů) a experimentálně získané kapacity obou detektorů. Bylo zjištěno, že řádová hodnota kapacity obou typů detektorů je stejná, že při nízkých koncentracích dioxanu se teoretickým hodnotám více blíží hodnoty získané detektorem s derivivním zesilovačem, v případě vyšších koncentrací detektorem s multivibrátorem.
- Byl testován vliv samotných vodných roztoků uvedených druhů solí na odezvu obou detektorů. Bylo zjištěno, že nezáleží na druhu iontu, který je v roztoku přítomen, odezva je určována především vodivostí roztoku.
- Obě typy detektorů byly testovány závislost jejich odezvy na koncentraci dioxanu v roztoku KCl v různých vodivostech. Bylo zjištěno, že již malý vzrůst vodivosti vodného roztoku dioxanu, řádově jednotek  $\mu S \cdot cm^{-1}$ , jeho stanovení (a stanovení permitivity) prakticky nemožné. Při vyšších hodnotách se vodivost stává parametrem určujícím odezvu detektoru a obsah dioxanu se uplatňuje zanedbatelně. Tento závěr má obecnou platnost pro stanovení obsahu rozpouštědela ve vodných roztocích použitou metodou.
- Byl proveden modelový počet odezvy detektoru s planární celou v kombinaci

sderivačním zesilovačem. Bylo zjištěno, že na základě jednoduchého modelu  
detekční cely lze dospět k poměrně dobrému shodu modelu s experimentem.  
Lze konstatovat, že cíl práce, tak jak byl definován v kapit. 1.2, byl tedy splněn.



## 5 Citovaná literatura

1. Štulík K.; Barek J., Elektrochemické analytické metody, Státní pedagogické nakladatelství Praha (1984), kap. DK–metrie
2. Berčík J., Vodivostné a dielektrické merania v chemické analýze, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry Bratislava (1962), kap. DK–metria
3. Opekar F.; Jelínek I.; Rychnovský P.; Plzák Z., Základní analytická chemie, Karolinum, Praha (2002), kap. 13.6
4. Barek J.; Opekar F.; Štulík K., Elektroanalytická chemie, Nakladatelství Karolinum, Praha (2005), s. 162–165
5. Holzbecher Z.; Churáček J. a kolektiv, Analytická chemie, SNTL–Nakladatelství technické literatury, Praha (1987), kap. Dielektrimetrie
6. Zýka J. a kolektiv, Analytická příručka, díl 1, SNTL–Nakladatelství technické literatury, Praha (1988), kap. Dielektrimetrie
7. Opekar F.; Štulík K.; Fišarová M., A contactless impedance probe for simple and rapid determination of the ratio of liquids with different permittivities in binary mixtures, *Electroanalysis* 21 (2009), s. 96–100.
8. Vohlídal J.; Julák A.; Štulík K., Chemická analytická tabulky, Gradapublishing, spol.s.r.o., Praha (1999)
9. Kalvoda R., Použití operačních zesilovačů v chemické instrumentaci, SNTL–Nakladatelství technické literatury, Praha (1974), s. 45
10. Dvořák J.; Koryta J.; Boháček V., Elektrochemie, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha (1966), s. 110

11. <http://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/17716/PHILIPS/HEF4047BD.html>, (březen 2010)
  
12. <http://www.elchemco.cz/744EX.htm>, (březen 2010)
  
13. <http://www.converter.cz/tabulky/relativni-permitivita.htm>, (březen 2010)
  
14. Lengyel I. J.; Cveňgroš J.; Kurková M.; Zátvarník A., Možnost diagnostiky opotřebovaného minerálního oleje z motoru a spalujícího čistého rostlinného oleje, Fakulta chemické a potravinářské technologie, STU Bratislava (2008)
  
15. Thomas Z. M., Dielectric measurements of moisture diffusion and temperature dynamics in oil impregnated paper insulated electric power cables, Massachusetts Institute of Technology, United States (2007)
  
16. <http://www.siliconfareast.com/dielectric-constant.htm>, (březen 2010)
  
17. Agar J.; Metsner E., Method and apparatus for detecting water in a fluid media, Patent Application Publication, United States (2007)
  
18. Schwan H. P.; Foster K. R., Microwave dielectric properties of tissues: some comments on the rotational mobility of tissue water, Department of Bioengineering, University of Pennsylvania, United States (1974)
  
19. Smith Jr. R. L.; Lee S. B.; Komori H.; Arai K., Relative permittivity and dielectric relaxation in aqueous alcohol solutions, Department of Chemical Engineering, University of Japan (1997)
  
20. Paul W., Prospects for controlled application of water and fertiliser, based on sensing permittivity of soil, Federal Agricultural Research Centre (FAL), Germany (2002)
  
21. Hackl E. V.; Gatash S. V.; Nikolov O. T., Using UHF-dielectrometry to study protein structural transitions, Kharkov National University, Ukraine (2005)

22. Pungor E., Oscillometry and Conductometry, Pergamon Press, Oxford, UK  
(1965), kap. 5